

10/532244

JC06 Rec'd PCT TO 22 APR 2005

DOCKET NO.: 270625US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Kenji SUZUKI, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/13377

INTERNATIONAL FILING DATE: October 20, 2003

FOR: CURABLE RESIN COMPOSITION AND FLEXOGRAPHIC PLATE MATERIAL USING  
THE SAME

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313


Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Japan	2002-308620	23 October 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/13377. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Corwin P. Umbach, Ph.D.  
Registration No. 40,211

Customer Number

**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

20.10.03

RECEIVED	
04 DEC 2003	
WIPO	PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年10月23日

出願番号  
Application Number: 特願2002-308620  
[ST. 10/C]: [JP2002-308620]

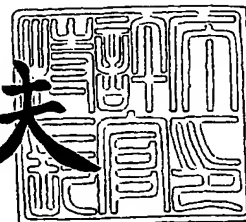
出願人  
Applicant(s): 株式会社クラレ

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 K01945PP00

【提出日】 平成14年10月23日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 53/02

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内

    【氏名】 鈴木 憲司

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内

    【氏名】 社地 賢治

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内

    【氏名】 前田 瑞穂

【特許出願人】

    【識別番号】 000001085

    【氏名又は名称】 株式会社クラレ

    【代表者】 和久井 康明

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 008198

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 硬化性樹脂組成物および該硬化性樹脂組成物を用いたフレキシ印刷版材

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭素数 1～8 のアルキル基の少なくとも 1 個がベンゼン環に結合したアルキルスチレン由来構造単位 (a) を少なくとも 1 質量%以上有する芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック A を 1 個以上と、共役ジエン化合物単位を主体とする重合体ブロック B を 1 個以上有し、少なくとも重合体ブロック A 部分が活性エネルギー線によって架橋可能なブロック共重合体およびその水素添加物から選ばれる少なくとも 1 種の付加重合系ブロック共重合体 (I)、およびエチレン性不飽和化合物 (II) を含有する硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】 さらに光重合開始剤 (III) を含有する請求項 1 記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】 さらに軟化剤 (IV) を含有する請求項 1 または請求項 2 に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】 炭素数 1～8 のアルキル基の少なくとも 1 個がベンゼン環に結合したアルキルスチレン由来構造単位 (a) が p-メチルスチレン単位である請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物を構成成分とするフレキシ印刷版材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、硬化性樹脂組成物および該硬化性樹脂組成物を構成成分とするフレキシ印刷版材に関する。本発明で得られる硬化性樹脂組成物を構成成分とするフレキシ印刷版材は、硬化部分の強度、伸びが良好であり、微細な画像版面を形成させる場合でもシャープな画像版面が得られるフレキシ印刷版を形成させることができ、特にダンボールや再生紙などの表面の粗い被印刷体に対する印刷においても、有効に使用することができる。

## 【0002】

## 【従来の技術】

フレキシ印刷版は、一般に弾性のあるゴムや感光性樹脂製の凸版を貼り付け、液状インキを用いて印刷する凸版印刷版の一種で、粗面あるいは曲面に印刷できることを特徴とし、包装印刷、雑誌、段ボール、ラベル、ビンなど広範囲の印刷に用いられている。このようなフレキシ印刷版の作製方法として、以前は、ゴムを流し込んで固化させる方法や、ゴム版を手彫刻する方法があったが、この方法では精度のよいフレキシ印刷版をつくることが困難であった。近年、硬化性樹脂を用いてフレキシ印刷版材を製造する方法が開発されてきたことにより、フレキシ印刷版の製版工程がかなり合理化されてきた。

## 【0003】

近年開発されているフレキシ印刷版材は、表面に保護フィルムを有し、その下に各種のウレタンゴム、ブチルゴム、シリコンゴム、エチレンプロピレングムなどの弾性体、エチレン性不飽和化合物および必要に応じて光重合開始剤などを混合した活性エネルギー線によって硬化可能な硬化性樹脂組成物層、次いで接着層、さらにその下に支持体が設けられた構成体からなっているのが一般的である（例えば非特許文献1参照）。

## 【0004】

このようなフレキシ印刷版材からフレキシ印刷版を製造する方法としては、例えば、まず支持体と反対側の保護フィルム面上に、印刷したい文字・図・絵・模様などの画像が描かれたネガフィルムを密着させ、次いで該ネガフィルムを密着させた側から活性エネルギー線を照射することにより、ネガフィルムの画像が描かれた部分を透過した活性エネルギー線の作用で硬化性樹脂組成物層の特定部分を選択的に硬化させて溶剤に不溶化させた後、ネガフィルムおよび保護フィルムを取り除いて、硬化性樹脂組成物層のうち、活性エネルギー線が照射されず硬化していない部分を溶剤を用いて除去することによって画像となる部分（画像版面）を形成し、フレキシ印刷版を得る（例えば非特許文献1、および特許文献1～特許文献3参照）。

## 【0005】

**【非特許文献1】**

赤松 清監修、「感光性樹脂の基礎と実用」、株式会社シーエムシー、2001年発行、152～160頁

**【特許文献1】**

米国特許第4323636号明細書

**【特許文献2】**

特公昭55-34415号公報

**【特許文献3】**

特公昭51-43374号公報

**【0006】****【発明が解決しようとする課題】**

特許文献1および特許文献2ではゴム成分としてエラストマー状ブロック共重合体を配合しているが、エラストマー自体が硬化時に架橋しないため硬化部分の耐溶剤性が悪く、未硬化部分を除去する際に残存するフレキソ印刷版の画像版面の再現性が悪く、フレキソ印刷版の耐インキ性が不十分であった。また、特許文献3では、硬化時に架橋可能なブロック共重合体、例えばスチレンーイソプレネースチレントリブロック共重合体またはスチレンーブタジエネースチレントリブロック共重合体を使用することが記載されている。しかしながら、非常に微細な画像部分を形成させる際には、硬化部分の強度、伸びが満足できるものではないため、得られたフレキソ印刷版の耐久性が悪く、未硬化部分を溶剤を用い、必要に応じブラシを併用して洗い流して除去する際に、画像版面のエッジ部分の欠けが生じたりするため、シャープな画像版面が得られないといった問題がある。

**【0007】**

しかして、本発明の目的は、特にダンボールや再生紙などの表面の粗い被印刷体に対する印刷において、硬化部分の強度、伸びが良好で、微細な画像部分を形成させる際にもシャープな画像版面が得られるフレキソ印刷版材を提供し得る硬化性樹脂組成物、および該硬化性樹脂組成物を構成成分とするフレキソ印刷版材を提供することにある。

**【0008】**

**【課題を解決するための手段】**

本発明によれば、上記の目的は、

- (1) 炭素数1～8のアルキル基の少なくとも1個がベンゼン環に結合したアルキルスチレン由来構造単位(a) (以下、構造単位(a)と略称することがある) を少なくとも1質量%以上有する芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックAを1個以上と、共役ジエン化合物単位を主体とする重合体ブロックBを1個以上有し、少なくとも重合体ブロックA部分が活性エネルギー線によって架橋可能なブロック共重合体およびその水素添加物から選ばれる少なくとも1種の付加重合系ブロック共重合体(I)、およびエチレン性不飽和化合物(II)を含有する硬化性樹脂組成物；
- (2) さらに光重合開始剤(III)を含有する(1)の硬化性樹脂組成物；
- (3) さらに軟化剤(IV)を含有する(1)または(2)の硬化性樹脂組成物；
- (4) 構造単位(a)がp-メチルスチレン単位である(1)～(3)のいずれかの硬化性樹脂組成物；
- (5) 上記(1)～(4)のいずれかの硬化性樹脂組成物を構成成分とするフレキシソ印刷版材；
- を提供することによって達成される。

**【0009】****【発明の実施の形態】**

以下に本発明について詳細に説明する。

本発明の硬化性樹脂組成物の必須成分である付加重合系ブロック共重合体(I)は、炭素数1～8のアルキル基の少なくとも1個がベンゼン環に結合したアルキルスチレン由来構造単位(a)を少なくとも1質量%以上有する芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロックAを1個以上と、共役ジエン化合物単位を主体とする重合体ブロックBを1個以上有し、少なくとも重合体ブロックA部分が活性エネルギー線によって架橋可能なブロック共重合体およびその水素添加物から選ばれる少なくとも1種の付加重合系ブロック共重合体である。

**【0010】**

重合体ブロックAにおいて、構造単位(a)を構成するアルキルスチレンとしては、アルキル基の炭素数が1～8であるo-アルキルスチレン、m-アルキルスチレン、p-アルキルスチレン、2,4-ジアルキルスチレン、3,5-ジアルキルスチレン、2,4,6-トリアルキルスチレン、前記したアルキルスチレン類におけるアルキル基の水素原子の1個または2個以上がハロゲン原子で置換されたハロゲン化アルキルスチレン類などを挙げるができる。より具体的には、構造単位(a)を構成するアルキルスチレンとしては、例えばo-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、3,5-ジメチルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジエチルスチレン、3,5-ジエチルスチレン、2,4,6-トリエチルスチレン、o-プロピルスチレン、m-プロピルスチレン、p-プロピルスチレン、2,4-ジプロピルスチレン、3,5-ジプロピルスチレン、2,4,6-トリプロピルスチレン、2-メチル-4-エチルスチレン、3-メチル-5-エチルスチレン、o-クロロメチルスチレン、m-クロロメチルスチレン、p-クロロメチルスチレン、2,4-ビス(クロロメチル)スチレン、3,5-ビス(クロロメチル)スチレン、2,4,6-トリ(クロロメチル)スチレン、o-ジクロロメチルスチレン、m-ジクロロメチルスチレン、p-ジクロロメチルスチレンなどを挙げるができる。

#### 【0011】

重合体ブロックAは、構造単位(a)として前記したアルキルスチレンおよびハロゲン化アルキルスチレンのうちの1種または2種以上からなる単位を有することができる。これらの中でも、構造単位(a)としては、p-メチルスチレン単位が入手の容易さ、架橋反応性に優れる点から好ましい。

#### 【0012】

また、重合体ブロックAにおいて、構造単位(a)以外の芳香族ビニル化合物単位としては、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -メチルスチレン、モノフルオロスチレン、ジフルオロスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、メトキシスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、インデン、



アセトナフチレンなどからなる単位を挙げることができ、これらの中でもスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンからなる単位が好ましい。

#### 【0013】

付加重合系ブロック共重合体（I）において、重合体ブロックAはハードセグメントに相当し、構造単位（a）におけるベンゼン環に結合したアルキル基は、活性エネルギー線の照射による静的な架橋反応により、重合体ブロックAからなるハードセグメントに架橋を導入する作用を有する。

#### 【0014】

重合体ブロックAにおける構造単位（a）の割合は、重合体ブロックAの質量に対し1質量%以上であり、10質量%以上であるのが好ましく、40質量%以上であるのがより好ましく、さらにすべての単位が構造単位（a）からなってもよい。構造単位（a）の割合が1質量%未満であると、重合体ブロックAに架橋が導入されにくく、得られる硬化性樹脂組成物において十分な硬化性が発現しにくい。なお、重合体ブロックAにおける構造単位（a）とそれ以外の芳香族ビニル化合物単位との結合形態は、ランダム状、ブロック状、テーパー状、テーパーブロック状などのいずれの形態であってもよい。

#### 【0015】

付加重合系ブロック共重合体（I）における重合体ブロックAの含有量は10～40質量%が好ましい。10質量%より低い場合には、付加重合系ブロック共重合体（I）の重合体ブロックAのハードセグメントとしての物理的凝集力効果が十分に発揮されず、かかる付加重合系ブロック共重合体（I）を含有する硬化性樹脂組成物を構成成分とする未硬化版（活性エネルギー線を照射する前のフレキソ印刷版材）においてコールドフローしやすくなり、貯蔵・輸送時の変形が大きくなって印刷版として使用しにくい傾向となる。また、40質量%より大きい場合、硬化性樹脂組成物のゴム弾性が発現しにくくなり、段ボールや再生紙などの紙質の粗い被印刷体への印刷において、十分なインキの転写性を確保しにくい傾向となる。

#### 【0016】

付加重合系ブロック共重合体（I）における重合体ブロックAは、構造単位（

a) を含む芳香族ビニル化合物からなる構造単位と共に、必要に応じて他の重合性単量体からなる構造単位を少量有していてもよく、その場合の他の重合性単量体からなる構造単位の割合は、重合体ブロックAの質量に基づいて30質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましい。その場合の他の重合性単量体としては、例えば1-ブテン、ペンテン、ヘキセン、ブタジエン、イソプレン、メチルビニルエーテルなどを挙げることができる。

#### 【0017】

本発明に用いる付加重合系ブロック共重合体(I)は、上記の構造単位(a)を含む芳香族ビニル化合物単位からなる重合体ブロックAの他に、構造単位(a)を含まない芳香族ビニル化合物単位からなる重合体ブロックを有していてもよい。

#### 【0018】

一方、付加重合系ブロック共重合体(I)における共役ジエン化合物単位を主体とする重合体ブロックBを構成する共役ジエン化合物としては、例えばブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどが挙げられる。重合体ブロックBはこれらの化合物の1種類のみから構成されていてもよいし、2種以上から構成されていてもよい。これらの中でもブタジエン、イソプレンまたはブタジエンとイソプレンの混合物から構成されているのが好ましい。なお、重合体ブロックBのマイクロ構造の種類および含有量に特に制限はない。また、2種以上の共役ジエン化合物を併用した場合、それらの結合形態はランダム、テーパード、一部ブロック状、またはそれらの2種以上の組み合わせからなっていることができる。

#### 【0019】

重合体ブロックBは、共役ジエン化合物からなる構造単位とともに、必要に応じて他の重合性単量体からなる構造単位を少量有していてもよい。その場合の他の重合性単量体の割合は、付加重合系ブロック共重合体(I)を構成する重合体ブロックBの合計質量に基づいて30質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましい。その場合の他の重合性単量体としては、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、構造単位(a)を構成する前記したアルキ

ルスチレン（好適には p-メチルスチレン）などを挙げることができる。

#### 【0020】

そのうちでも、重合体ブロック B は、イソプレン単位からなるポリイソプレンブロックまたは該イソプレン単位に基づく炭素-炭素二重結合の一部または全部が水素添加された水添ポリイソプレンブロック；ブタジエン単位からなるポリブタジエンブロックまたは該ブタジエン単位に基づく炭素-炭素二重結合の一部または全部が水素添加された水添ポリブタジエンブロック；或いはイソプレン単位とブタジエン単位からなるイソプレンとブタジエンの混合物からなる共重合体ブロックまたは該イソプレン単位およびブタジエン単位に基づく炭素-炭素二重結合の一部または全部が水素添加された共重合体ブロックであることが好ましい。

#### 【0021】

付加重合系ブロック共重合体（I）は、重合体ブロック A と重合体ブロック B とが結合している限りは、その結合形式は限定されず、直鎖状、分岐状、放射状、またはそれらの 2 つ以上が組合わさった結合形式のいずれでもよい。それらのうちでも、重合体ブロック A と重合体ブロック B の結合形式は直鎖状であることが好ましく、その例としては重合体ブロック A を A で、また重合体ブロック B を B で表したときに、A-B-A で示されるトリブロック共重合体、A-B-A-B で示されるテトラブロック共重合体、A-B-A-B-A で示されるペンタブロック共重合体などを挙げることができる。それらのうちでも、トリブロック共重合体（A-B-A）が、付加重合系ブロック共重合体（I）の製造の容易性、柔軟性などの点から好ましく用いられる。

#### 【0022】

付加重合系ブロック共重合体（I）の数平均分子量は特に制限されないが、好ましくは 30000～1000000 の範囲であり、より好ましくは 40000～300000 の範囲である。なお、ここでいう数平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で求めたポリスチレン換算の数平均分子量を意味する。

#### 【0023】

付加重合系ブロック共重合体（I）は、例えば、次のような公知のアニオン重

合法によって製造することができる。すなわち、アルキルリチウム化合物などを開始剤として、*n*-ヘキサン、シクロヘキサンなどの重合反応に不活性な有機溶媒中で、構造単位 (a) を構成するアルキルスチレンまたは構造単位 (a) を構成するアルキルスチレンと芳香族ビニル化合物の混合物、共役ジエン化合物を逐次重合させてブロック共重合体（すなわち未水添の付加重合系ブロック共重合体 (I)）を形成する。

#### 【0024】

また、得られた該ブロック共重合体は、必要に応じてさらに水素添加される。かかる水素添加反応は、例えば、該ブロック共重合体をシクロヘキサンなどの飽和炭化水素溶媒中で、ラネーニッケル；Pt、Pd、Ru、Rh、Ni等の金属をカーボン、アルミナ、珪藻土等の担体に担持させた不均一触媒；ニッケル、コバルトなどの第8族の金属からなる有機金属化合物とトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物または有機リチウム化合物等の組み合わせからなるチーグラ系の触媒；チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの遷移金属のビス（シクロペンタジエニル）化合物とリチウム、ナトリウム、カリウム、アルミニウム、亜鉛またはマグネシウムなどの有機金属化合物の組み合わせからなるメタロセン系触媒などの水素添加触媒の存在下で、通常、反応温度として20～100℃の範囲で、水素圧力0.1～10MPaの範囲の条件下で行うことができ、ブロック共重合体の水素添加物（すなわち、水素添加されている付加重合系ブロック共重合体 (I)）を得ることができる。

#### 【0025】

水素添加率は、本発明の硬化性樹脂組成物に要求される物性に応じて適宜調整することができるが、耐熱性、耐候性および耐オゾン性を重視する場合、かかる付加重合系ブロック共重合体 (I) を構成する重合体ブロックBの共役ジエン化合物単位に基づく炭素-炭素二重結合の70%以上が水素添加されていることが好ましく、85%以上であることがより好ましく、95%以上が水素添加されていることがさらに好ましい。

なお、重合体ブロックBの共役ジエン化合物単位に基づく炭素-炭素二重結合の水素添加率は、ヨウ素価滴定、赤外分光光度計、核磁気共鳴などの測定手段に

より水素添加反応前後における重合体ブロック B 中の炭素-炭素二重結合の量を測定し、その測定値から算出することができる。

#### 【0026】

本発明の硬化性樹脂組成物中の付加重合系ブロック共重合体 (I) の含有量は 50～95 質量%の範囲であるのが好ましく、55～75 質量%の範囲であるのがより好ましい。付加重合系ブロック共重合体 (I) の含有量が 50 質量%より低い場合は、かかる硬化性樹脂組成物を構成成分とした未硬化版（活性エネルギー線を照射する前のフレキソ印刷版材）の硬度が低くなり、コールドフローしやすいため、貯蔵・輸送時に変形しやすくなり、印刷版として使用しにくい傾向になる。また、95 質量%より高い場合、硬化性樹脂組成物の硬度が高くなり、段ボールや再生紙などの紙質の粗い被印刷体への印刷において、十分なインキの転写性を確保しにくい傾向となる。

#### 【0027】

本発明の硬化性樹脂組成物に用いるエチレン性不飽和化合物 (II) としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸などの炭素-炭素二重結合を有するカルボン酸またはこれらのエステル（例えばフマル酸ジエチル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジオクチル、フマル酸ジステアシル、フマル酸ブチルオクチル、フマル酸ジフェニル、フマル酸ジベンジル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジオクチル、フマル酸ビス（3-フェニルプロピル）、フマル酸ジラウリル、フマル酸ジベヘニルなど）；アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドなどの（メタ）アクリルアミド；N-n-ヘキシルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-n-オクチルマレイミド、N-2-エチルヘキシルマレイミド、N-n-デシルマレイミド、N-n-ラウリルマレイミドなどのN-置換マレイミド；エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレートなどのジアクリレート；スチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン

、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレートなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせる用いることができる。

#### 【0028】

本発明の硬化性樹脂組成物中のエチレン性不飽和化合物（I I）の含有量は1～50質量%の範囲であるのが好ましく、5～40質量%の範囲であるのがより好ましい。エチレン性不飽和化合物（I I）の含有量が1質量%より低い場合は、かかる硬化性樹脂組成物を構成成分とした未硬化版（活性エネルギー線を照射する前のフレキソ印刷版材）の活性エネルギー線による硬化性が低下し、シャープな画像版面が得られにくい傾向となる。また、50質量%より高い場合、硬化性樹脂組成物を硬化させたときの硬度が高くなり、段ボールや再生紙などの紙質の粗い被印刷体への印刷において、十分なインキの転写性を確保しにくい傾向となる。

#### 【0029】

本発明の硬化性樹脂組成物に必要な応じてさらに用いることができる光重合開始剤（I I I）としては、例えばベンゾフェノン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、 $\alpha$ -メチロールベンゾイン、 $\alpha$ -メチロールベンゾインメチルエーテル、 $\alpha$ -メトキシベンゾインメチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、 $\alpha$ -tertブチルベンゾインなどを挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

#### 【0030】

本発明の硬化性樹脂組成物中の光重合開始剤（I I I）の含有量は0.1～10質量%の範囲であるのが好ましく、0.2～8質量%の範囲であるのがより好ましい。光重合開始剤（I I I）の含有量が0.1質量%よりも低い場合には、硬化性樹脂組成物において十分な架橋が形成されず、十分な硬化性が得られにくい傾向となり、一方、10質量%より多い場合には、活性エネルギー線の透過率を低下させ、却って露光感度を低下させることになるため、十分な架橋が形成されにくい傾向となる。

#### 【0031】

本発明の硬化性樹脂組成物に必要な応じてさらに含有させることができる軟化剤（I V）としては、例えば液状ポリイソプレン、液状ポリブタジエン、液状ポリ1, 2-ペンタジエン、液状エチレン-ブタジエンコポリマー、液状アクリロニトリル-ブタジエンコポリマー、およびこれらの変性物、水素添加物などのジエン系液状ゴム；パラフィン系、ナフテン系、芳香族系のプロセスオイルなどの石油系軟化剤；パラフィン；落花生油、ロジンなどの植物油系軟化剤などが挙げられる。これらは1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を混合して用いてもよい。これらの中でも、本発明においては、軟化剤（I V）として、ジエン系液状ゴムを用いるのが好ましい。

#### 【0032】

本発明の硬化性樹脂組成物に軟化剤（I V）をさらに含有させる場合、その使用量には、本発明の趣旨を損なわない限り特に制限はないが、通常、硬化性樹脂組成物全体に対し、5～50質量%の範囲内であるのが好ましい。

#### 【0033】

本発明の硬化性樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない限り、下記ゴム成分をさらに配合することができる。ここで配合してもよいゴム成分としては、例えば天然ゴム、合成ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、エチレン-プロピレンゴム、アクリルゴム、ポリイソプレンイソブチレンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、ポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレンブロック共重合体、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンブロック共重合体またはそれらの水素添加物などのスチレン系エラストマーなどが挙げられる。これらは単独でも、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

#### 【0034】

本発明の硬化性樹脂組成物には、所望に応じ通常の感光性樹脂組成物に慣用されている種々の補助添加成分、例えば2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、*p*-メトキシフェノール、ペンタエリスリトールテトラキス〔3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシ)フェニルプロピオネート〕、ヒドロキノン、*t*-ブチルカテコール、*t*-ブチルヒドロキシアニソール、4, 4'-ブ

チリデンビス（3-メチルー6-tert-ブチル）フェノールなどの熱重合防止剤；紫外線吸収剤、ハレーション防止剤、光安定剤などを添加することができる。これらは単独で使用してもよいし、2種類以上組み合わせて使用してもよい。

#### 【0035】

本発明の硬化性樹脂組成物は、上記した付加重合系ブロック共重合体（I）、エチレン性不飽和化合物（II）、必要に応じて光重合開始剤（III）、軟化剤（IV）、その他の任意添加成分を、例えばクロロホルム、テトラクロロエチレン、メチルエチルケトン、トルエン、酢酸エチル、テトラヒドロフランなどの適当な溶媒に溶解させ、得られた混合液を型枠の中に流延した後、溶媒を蒸発させることにより得ることができる。また、ニーダーなどを用いて、上記した付加重合系ブロック共重合体（I）、エチレン性不飽和化合物（II）、必要に応じて光重合開始剤（III）、軟化剤（IV）、その他の任意添加成分を混練して製造することが可能である。

#### 【0036】

本発明の硬化性樹脂組成物を硬化させるのに用いる活性エネルギー線としては、粒子線、電磁波およびこれらの組み合わせが挙げられる。粒子線としては電子線（EB）、 $\alpha$ 線が挙げられ、電磁波としては紫外線（UV）、可視光線、赤外線、 $\gamma$ 線、X線などが挙げられる。これらの中でも、電子線（EB）または紫外線（UV）が好ましい。これらの活性エネルギー線は、公知の装置を用いて照射することができる。電子線（EB）の場合の加速電圧としては0.1～10MeV、照射線量としては1～500kGyの範囲が適当である。紫外線（UV）の場合、その線源として放射波長が200nm～450nmのランプを好適に用いることができる。線源としては、電子線（EB）の場合は、例えばタングステンフィラメントが挙げられ、紫外線（UV）の場合は、例えば低圧水銀灯、高圧水銀灯、紫外線用水銀灯、カーボンアーク灯、キセノンランプ、ジルコニウムランプなどが挙げられる。

#### 【0037】

本発明の硬化性樹脂組成物は、特にフレキシ印刷版材の構成成分として有効に用いることができる。すなわち、本発明の硬化性樹脂組成物を構成成分とするこ



とで、未硬化版（活性エネルギー線を照射する前のフレキソ印刷版材）を保管したり輸送したりする際の変形が小さく、かつシャープな画像版面が得られ、表面に凹凸がある段ボールや再生紙などの質の悪い被印刷体への印刷において、インキの転写性に優れた良好な印刷品質を有するフレキソ印刷版材を得ることができる。

#### 【0038】

本発明の硬化性樹脂組成物を構成成分とするフレキソ印刷版材を作製する方法としては、例えば本発明の硬化性樹脂組成物を溶融状態で適当な形に、例えばプレス成形、押出成形またはカレンダー成形により支持体上に厚さ  $200\mu\text{m} \sim 20\text{mm}$  程度に成形する方法が好適に用いられる。支持体としては、プラスチックシート、ゴムシート、発泡オレフィンシート、発泡ゴムシート、発泡ウレタンシート、金属シートなどが挙げられる。また、必要に応じて、これらの支持体と本発明の硬化性樹脂組成物とを接着させるために、接着剤を用いることも可能である。また、必要に応じて、本発明の硬化性樹脂組成物が空気中の酸素の影響を受けるのを防止するために、該硬化性樹脂組成物層の表面にポリエチレンテレフタレートフィルムなどの保護フィルムをさらに適宜設けることもできる。

#### 【0039】

本発明の硬化性樹脂組成物を構成成分とするフレキソ印刷版材からフレキソ印刷版を得る方法としては、例えば次のような手順が挙げられる。すなわち、適宜設けられている表面の保護フィルムがある場合にはそれを取り除いた後、本発明の硬化性樹脂組成物からなる層に印刷したい文字・図・絵・模様などの画像が描かれたネガフィルムを密着させ、次いで該ネガフィルムを密着させた側から活性エネルギー線を照射することにより、ネガフィルムの画像が描かれた部分を透過した活性エネルギー線の作用で硬化性樹脂組成物層の特定部分を選択的に硬化させて溶剤に不溶化させる。その後、ネガフィルムを取り除いて、硬化性樹脂組成物層のうち、活性エネルギー線が照射されず硬化していない部分を溶剤で除去することによって画像となる部分を形成し、フレキソ印刷版を得ることができる。

#### 【0040】

硬化していない部分を除去するために用いることのできる溶剤としては、例え

ばテトラクロロエチレン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、酢酸エステル、リモネン、デカヒドロナフタレンなどや、これらに必要な応じてアルコール、例えば、*n*-ブタノール、1-ペンタノール、ベンジルアルコールなどを混合させたものなどを挙げるができる。また、未露光部分（未硬化の硬化性樹脂組成物部分）を除去させる方法としては、例えばノズルから溶剤を噴霧させて洗い流す方法、溶剤とブラシを併用して洗い流して除去する方法などが挙げられる。

#### 【0041】

本発明の硬化性樹脂組成物を構成成分とするフレキシ印刷版材は、未硬化版（活性エネルギー線を照射する前のフレキシ印刷版材）を保管したり輸送したりする際の変形が小さい。また、活性エネルギー線の照射により、シャープな画像版面が得られ、表面に凹凸がある段ボールや再生紙などの質の悪い被印刷体への印刷において、インキの転写性に優れた良好な印刷品質を有する。

#### 【0042】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例などにより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、以下の実施例および比較例では、次の方法により、得られた硬化性樹脂組成物の物性評価を行った。

#### 【0043】

##### (1) 活性エネルギー線を照射する前の未硬化版の形状安定性の評価

実施例および比較例で得られた硬化性樹脂組成物から作成した厚さ2 mmのシートを長さ5 cm×幅5 cmに切り出して試験片を得、この試験片の全面に30 g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけて40℃の雰囲気下、24時間静置した後の厚みの変化を測定し、厚み減少率2%未満を○、2%以上を×とした。

#### 【0044】

##### (2) 硬化後の破断強度、破断伸度

実施例および比較例で得られた硬化性樹脂組成物から作成した厚さ2 mmのシートに30 mW/cm<sup>2</sup>の紫外線（放射波長200～450 nm）を1分間照射した後、JIS K 6251に規定されたダンベル状5号形の試験片を作製し

、インストロン万能試験機を使用して、23℃で、引張速度500mm/minで引張試験を行い、破断強度(MPa)、破断伸度(%)を測定した。

#### 【0045】

##### (3) ネガ形状の再現性評価

実施例および比較例で得られた硬化性樹脂組成物から作成した厚さ2mmのシートより長さ15cm×幅15cmの試験片を切り出し、この試験片に画像を有するネガフィルムを密着させ、このフィルムの上から30mW/cm<sup>2</sup>の紫外線(放射波長200~450nm)を1分間照射し、次いでネガフィルムを取り除き、硬化しなかった部分(未露光部分)をトルエンを用いてブラシを併用して洗い流しながら溶解させて除去した後、60℃で30分間乾燥し、さらに30mW/cm<sup>2</sup>の紫外線(放射波長200~450nm)を10分間照射した。得られた版の形状について、拡大倍率50倍の顕微鏡を用いて凸部分の細線の再現状態と凹部分の彫れの状態を観察し、ひび割れや欠けがなくネガが再現されている場合を○、再現が不完全な場合を×とした。

#### 【0046】

##### 重合例1

攪拌装置付き耐圧容器中に、シクロヘキサン50kg、sec-ブチルリチウム(11質量%、シクロヘキサン溶液)265mlを加え、この溶液にp-メチルスチレン2.25kgを30分かけて加えて50℃で120分間重合し、次いでテトラヒドロフランを80g添加してから、ブタジエン10.5kgを60分かけて加えて、50℃で30分間重合した後、さらにp-メチルスチレン2.25kgを30分かけて加えて、50℃で30分間重合し、ポリp-メチルスチレン-ポリブタジエン-ポリp-メチルスチレントリブロック共重合体(以下、これをブロック共重合体(I)-1と称する)を含む反応混合液を得た。得られたブロック共重合体(I)-1の数平均分子量は76400であり、<sup>1</sup>H-NMRによって測定したp-メチルスチレン含有量は30質量%であった。

かかるブロック共重合体(I)-1を含む反応混合液に、オクチル酸ニッケル(64質量%、シクロヘキサン溶液)130gにトリイソプロピルアルミニウム(20質量%、シクロヘキサン溶液)400gを加えて別途調製した水素添加触

媒を添加し、80℃、1MPaの水素雰囲気下で水素添加反応を行うことで、ポリp-メチルスチレン-ポリブタジエン-ポリp-メチルスチレントリブロック共重合体の水素添加物（以下、これをブロック共重合体（I）-2と称する）を得た。得られたブロック共重合体（I）-2の数平均分子量は77000であり、<sup>1</sup>H-NMRによって測定したp-メチルスチレン含有量および水添率はそれぞれ29質量%、97%であった。

#### 【0047】

##### 重合例2

攪拌装置付き耐圧容器中に、シクロヘキサン50kg、sec-ブチルリチウム（11質量%、シクロヘキサン溶液）265mlを加え、この溶液にスチレン2.25kgを30分かけて加えて50℃で120分間重合し、次いでテトラヒドロフランを80g添加してから、ブタジエン10.5kgを60分かけて加え、50℃で30分間重合した後、さらにスチレン2.25kgを30分かけて加え、50℃で30分間重合し、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレントリブロック共重合体（以下、これをブロック共重合体（I）-3と称する）を含む反応混合液を得た。得られたブロック共重合体（I）-3の数平均分子量は76400であり、<sup>1</sup>H-NMRによって測定したスチレン含有量は30質量%であった。

かかるブロック共重合体（I）-3を含む反応混合液に、オクチル酸ニッケル（64質量%、シクロヘキサン溶液）130gにトリイソプロピルアルミニウム（20質量%、シクロヘキサン溶液）400gを加えて別途調製した水素添加触媒を添加し、80℃、1MPaの水素雰囲気下で水素添加反応を行うことで、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレントリブロック共重合体の水素添加物（以下、これをブロック共重合体（I）-4と称する）を得た。得られたブロック共重合体（I）-4の数平均分子量は77000であり、<sup>1</sup>H-NMRによって測定したスチレン含有量および水添率はそれぞれ29質量%、97%であった。

#### 【0048】

##### 実施例1

(1) ブロック共重合体 (I) - 2、1, 9-ノナンジオールジアクリレート、ベンゾフェノン、および熱重合防止剤として2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを表1に示した配合割合（すべて質量%）でニーダーで180℃、3分間混練した。得られた硬化性樹脂組成物を180℃に加熱したプレス機で3分間プレスすることにより厚さ2mmのシートとした。

(2) 上記(1)で得られたシートの一部に30mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を1分間露光した後、上記した方法で破断強度および破断伸度を測定した。結果を表1に示す。

(3) 上記(1)で得られたシートを用いて、上記した方法で形状安定性の評価を行なった。結果を表1に示す。

(4) 上記(1)で得られたシートから長さ15cm×幅15cmの試験片を作成し、その片方の面に画像を有するネガフィルムを密着させ、次いで該ネガフィルムを密着させた側から30mW/cm<sup>2</sup>の紫外線蛍光灯を用いて試験片全体を1分間露光した。次いで上記した方法でネガ形状の再現性を評価した。結果を表1に示す。

#### 【0049】

##### 比較例1

実施例1において、ブロック共重合体 (I) - 2の代わりにブロック共重合体 (I) - 4を使用した以外は、実施例1と同様にしてシートを作成し、破断強度、破断伸度、未硬化版の形状安定性、ネガの形状の再現性を評価した。結果を表1に示す。

#### 【0050】

【表 1】

表 1

	実施例 1	比較例 1
配合 (質量比)		
ブロック共重合体 (I) - 2	86	—
ブロック共重合体 (I) - 4	—	86
1,9-ナンジオールジアクリレート	10	10
ベンゾフェノン	3	3
2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール	1	1
破断強度 (MPa)	10	6.8
破断伸度 (%)	440	220
未硬化版の形状安定性	○	○
ネガの形状の再現性	○	×

## 【0051】

実施例 1 と比較例 1 の比較から、本発明の硬化性樹脂組成物からなるシートに紫外線を照射して得られるシートは、破断強度、破断伸びに優れ、フレキソ印刷版材として使用した際にも、硬化部分の破断強度、破断伸度に優れることが示唆される。また、実施例 1 の硬化性樹脂組成物からなるシートは、比較例 1 に比べて、実際にネガフィルムを密着させネガフィルムの上から紫外線を照射した後、未硬化部を除去して印刷版を作製した場合、ネガ形状の再現性に優れることがわかる。

## 【0052】

## 実施例 2

(1) ブロック共重合体 (I) - 1、液状ポリブタジエンである NISSOPB C-1000 (日本曹達株式会社製  $\alpha, \omega$ -ポリブタジエンジカルボン酸数平均分子量 1200~1550、粘度 100~300 ポアズ (45℃))、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ベンゾフェノン、および熱重合防止剤として 2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを表 1 に示した割合でニーダーで、150℃、3 分間混練した。得られた硬化性樹脂組成物を 150℃に加熱したプレス機で 3 分間プレスすることにより厚さ 2 mm のシートとした。

(2) 上記 (1) で得られたシートに 30 mW/cm<sup>2</sup> の紫外線を 1 分間露光した後、上記した方法で破断強度および破断伸度を測定した。結果を表 2 に示す。

(3) 上記(1)で得られたシートを用いて、上記した方法で形状安定性の評価を行なった。結果を表2に示す。

(4) 上記(1)で得られたシートから長さ15cm×幅15cmの試験片を作成し、その片方の面に画像を有するネガフィルムを密着させ、次いで該ネガフィルムを密着させた側からこのフィルムを通して30mW/cm<sup>2</sup>の紫外線蛍光灯を用いて試験片全体を1分間露光した。次いで上記した方法でネガ形状の再現性を評価した。結果を表2に示す。

### 【0053】

#### 実施例3

実施例2において、ブロック共重合体(I)-1の代わりにブロック共重合体(I)-2を使用した以外は、実施例2と同様にしてシートを作成し、破断強度、破断伸度、未硬化版の形状安定性、ネガの形状の再現性を評価した。結果を表2に示す。

### 【0054】

#### 比較例2

実施例2において、ブロック共重合体(I)-1の代わりにブロック共重合体(I)-3を使用した以外は、実施例2と同様にしてシートを作成し、破断強度、破断伸度、未硬化版の形状安定性、ネガの形状の再現性を評価した。結果を表2に示す。

### 【0055】

#### 比較例3

実施例2において、ブロック共重合体(I)-1の代わりにブロック共重合体(I)-4を使用した以外は、実施例2と同様にしてシートを作成し、破断強度、破断伸度、未硬化版の形状安定性、ネガの形状の再現性を評価した。結果を表2に示す。

### 【0056】

【表 2】

表 2

	実施例 2	実施例 3	比較例 2	比較例 3
配合 (質量比)				
ブロック共重合体 (I) - 1	6 0			
ブロック共重合体 (I) - 2		6 0		
ブロック共重合体 (I) - 3			6 0	
ブロック共重合体 (I) - 4				6 0
液状オリフィアジン (NISSO-PB C-1000)	3 3	3 3	3 3	3 3
1,9-ナジオールジアクリレート	5	5	5	5
ベンゾフェノン	1. 5	1. 5	1. 5	1. 5
2,6-ジ-tert-ブチルクレゾール	0. 5	0. 5	0. 5	0. 5
破断強度 (MPa)	8. 1	7. 0	4. 8	4. 2
破断伸度 (%)	3 0 0	3 8 0	2 0 0	2 1 0
未硬化版の形状安定性	○	○	×	○
ネガの形状の再現性	○	○	×	×

## 【0 0 5 7】

実施例 2～3 と比較例 2～3 の比較から、本発明の硬化性樹脂組成物からなるシートに紫外線照射して得られるシートは、破断強度、破断伸度に優れ、フレキシソ印刷版材として使用した際にも、硬化部分の破断強度、破断伸度に優れることが示唆される。また、実施例 2～3 の硬化性樹脂組成物からなるシートは、比較例 2～3 に比べて未硬化版の形状安定性に優れるとともに、実際にネガフィルムを密着させ、ネガフィルムの上から紫外線を照射した後、未硬化部を除去して印刷版を作製した場合のネガ形状の再現性にも優れることがわかる。

## 【0 0 5 8】

## 【発明の効果】

本発明によれば、特にダンボールや再生紙などの表面の粗い被印刷体に対する印刷において、硬化部分の強度、伸びが良好で、微細な画像部分を形成させる際にもシャープな画像版面が得られるフレキシソ印刷版材を提供し得る硬化性樹脂組成物、および該硬化性樹脂組成物を構成成分とするフレキシソ印刷版材を提供することができる。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 特にダンボールや再生紙などの表面の粗い被印刷体に対する印刷において、硬化部分の強度、伸びが良好で、微細な画像部分を形成させる際にもシャープな画像版面が得られるフレキシ印刷版材を提供し得る硬化性樹脂組成物、および該硬化性樹脂組成物を構成成分とするフレキシ印刷版材を提供すること。

【解決手段】 炭素数 1 ～ 8 のアルキル基の少なくとも 1 個がベンゼン環に結合したアルキルスチレン由来構造単位 (a) を少なくとも 1 質量%以上有する芳香族ビニル化合物を主体とする重合体ブロック A を 1 個以上と、共役ジエン化合物単位を主体とする重合体ブロック B を 1 個以上有し、少なくとも重合体ブロック A 部分が活性エネルギー線によって架橋可能なブロック共重合体およびその水素添加物から選ばれる少なくとも 1 種の付加重合系ブロック共重合体 (I)、およびエチレン性不飽和化合物 (I I) を含有する硬化性樹脂組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 0 8 6 2 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 0 8 5 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年   8 月   9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地

氏 名

株式会社クラレ